

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-27409

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/08			H 0 1 F 1/08	B
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-175952	(71) 出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)7月12日	(72) 発明者	内田 公穂 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内
		(72) 発明者	高橋 昌弘 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内
		(74) 代理人	弁理士 大場 充

(54) 【発明の名称】 焼結型永久磁石

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、R-F e-B系の焼結型永久磁石の耐食性を改善することを目的とする。

【構成】 本発明は、重量百分率でR (RはYを含む希土類元素のうち1種または2種以上) 27.0~31.0%、B 0.5~2.0%、O 0.25%以下、C 0.15%、以下残部F eの組成を有する焼結型永久磁石において、N量を0.02~0.15%とすることにより耐食性を改善した焼結型永久磁石である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率でR(RはYを含む希土類元素)のうちの1種又は2種以上27.0～31.0%、B 0.5～2.0%、N 0.02～0.15%、O 0.25%以下、C 0.15%以下、残部Feの組成を有することを特徴とする焼結型永久磁石。

【請求項2】 Feの一部をNb 0.1～2.0%、Al 0.02～2.0%、Co 0.3～5.0%、Ga 0.01～0.5%、Cu 0.01～1.0%のうちの1種または2種以上で置換する請求項1に記載の焼結型永久磁石。

【請求項3】 保磁力*H*<sub>c</sub>の値が13.0kOe以上である請求項1または2に記載の焼結型永久磁石。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、R-Fe-B系の希土類永久磁石の性能改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 焼結型希土類永久磁石の中でR-Fe-B系(RはYを含む希土類元素のうちの1種又は2種以上)焼結型永久磁石は高性能磁石として注目され、広い分野で使用されている。このR-Fe-B系焼結型永久磁石は、基本的にはR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相(主相)、RFe<sub>4</sub>B<sub>3</sub>相(Brich相)、R<sub>5</sub>Fe<sub>15</sub>B相(Rich相)の3相から成る構造を有している。組成的に希土類元素に豊んだRich相の存在と、このような3相構造に由来して、R-Fe-B系焼結型永久磁石はSm-Co系焼結型永久磁石に比べて耐蝕性が劣り、この永久磁石の開発当初から現在に至るまで欠点の1つとなっている。R-Fe-B系焼結型永久磁石の腐蝕のメカニズムについての定説は無いが、Rich相を起点とした腐蝕の形態が一般的であることから、Rich相を陽極とした陽極腐蝕との見方もある。確かに、R-Fe-B系焼結型永久磁石の希土類元素の量を減少することによって、その焼結体内部のRich相の量は減少し、かつ相の形態は微細化し、これに対応して永久磁石の耐蝕性は向上する。従って、希土類元素の量を減少することは、R-Fe-B系焼結型永久磁石の耐蝕性改善の一つの方法である。

【0003】 R-Fe-B系を含む焼結型の希土類永久磁石

は、原料金属を溶解し鋳型に注湯して得られたインゴットを粉砕、成形、焼結、熟処理、加工するという粉末冶金的な工程によって製造されるのが一般的である。しかし、インゴットを粉砕して得られる合金粉末は、希土類元素を多量に含むため化学的に非常に活性であり、大気中において酸化して含有酸素量が増加する。これによって、焼結後の焼結体では希土類元素の一部が酸化物を形成し、磁気的に有効な希土類元素が減少する。このため、実用には磁気特性の水準、例えば*H*<sub>c</sub>≥13kOeを実現するためには、R-Fe-B系焼結型永久磁石の希土類元素の量を増やす必要があり、重量百分率で31%を超える希土類元素の添加量が実用材料では採用されている。このため、これまでのR-Fe-B系焼結型永久磁石の耐蝕性は上

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上述べたR-Fe-B系焼結型永久磁石の耐蝕性を大幅に改善しようとするものである。

【0005】

【問題を解決するための手段】 本発明者らは、R-Fe-B系焼結型永久磁石の耐蝕性を改善するために種々検討した結果、特定範囲量の希土類量と特定量以下の酸素量と炭素量のR-Fe-B系焼結型永久磁石において、その含有酸素量を特定範囲量とすることによって、耐蝕性が改善されたとともに実用的な高い磁気特性も得られることを見出し、本発明に至ったものである。以下、本発明を具体的に説明する。本発明における焼結型永久磁石は、重量百分率でR(RはYを含む希土類元素のうちの1種又は2種以上)27.0～31.0%、N 0.02～0.15%、O 0.25%以下(0%を含まず)、C 0.15%以下(0%を含まず)の組成を有する。また、本発明焼結型永久磁石において、Feの一部をNb 0.1～2.0%、Al 0.02～2.0%、Co 0.3～5.0%、Ga 0.01～0.5%、Cu 0.01～1.0%のうちの1種または2種以上で置換することができる。

【0006】

【作用】 組成の限定理由は次のとおりである。希土類元素の量は、重量百分率で27.0～31.0%とされる。希土類元素の量が31.0%を越えると、焼結体内部のRich相の量が多くなり、かつ形態も粗大化して耐蝕性が悪くなる。一方、希土類元素の量が27.0%未満であると、焼結体の緻密化に必要な液相量が不足して焼結体密度が低下し、同時に磁気特性のうちの残留磁束密度*B*<sub>r</sub>と保磁力*H*<sub>c</sub>が共に低下する。従って、希土類元素の量は27.0～31.0%とされる。Oの量は重量百分率で0.05～0.25%とされる。Oの量が0.25%を越える場合には、希土類元素の1部が酸化物を形成し、磁気的に有効な希土類元素が減少して保磁力*H*<sub>c</sub>が低下する。一方溶解によって作製するインゴットのO量の水準は最大0.04%であるため、最終焼結体のO量をこの値以下とすることは困難であり、O量は0.05～0.25%とすることが好ましい。Cの量は重量百分率で0.01～0.15%とされる。Cの量が0.15%より多い場合には、希土類元素の1部が炭化物を形成し、磁気的に有効な希土類元素が減少して保磁力*H*<sub>c</sub>が低下する。C量は、0.12%以下とすることがより好ましく、0.10%以下とすることがさらに好ましい。一方、溶解によって作製するインゴットのC量の水準は最大0.038%であり、最終焼結体のC量をこの値以下とすることは困難であり、焼結体のC量は0.01～0.15%とすることが好ましい。

【0007】

本発明者らの研究成果によると、R-Fe-B系焼結型希土類磁石の耐蝕性の改善に対しては、希土類元素の量を31.0%とすることは必要条件ではあるが十分条件ではない。これにはさらに、焼結体中の炭素と酸素の

3

量、C量を有するR-Fe-B系統結晶型希土類磁石において、焼結体中のN量を所定範囲とすることによって、優れた耐蝕性と高い磁気特性を両立させることができる。焼結体中のN量は重量百分率で0.02~0.15%とすることが必要である。Nの含有による耐蝕性の改善効果のメカニズムについては必ずしも明確ではないが焼結体中のNは主にはRrich相に存在し、希土類元素の一部と結合して窒化物を形成していることから、この窒化物の形成がRrich相の腐蝕速度を抑制しているものと考えられる。Nの量が0.02%より少ない場合には、窒化物の形成量が少ないため、焼結体の耐蝕性の改善効果は見られない。Nの量が0.02%以上では、Nの量の増加に従って焼結体の耐蝕性も向上するが、Nの量が0.15%を超えると保磁力Hcが急激に低下する。これは、窒化物の形成による磁氣的に有効な希土類元素の減少によるためと考えられる。以上の理由から、N量は0.02~0.15%とされる。N量は0.03~0.13%とすることがさらに好ましい。

【0008】本発明のR-Fe-B系統結晶型永久磁石においては、Feの1部をNb, Al, Co, Ga, Cuのうち1種類又は2種類以上で置換することができ以下に各元素の置換量(ここでは置換後の永久磁石の全組成に対する重量百分率)の限定理由を説明する。Nbの置換量は0.1~2.0%とされる。Nbの添加によって、焼結過程でNbのほう化物が生成し、これが結晶粒の異常粒成長のを抑制する。Nbの置換量が0.1%より少ない場合には、結晶粒の異常粒成長の抑制効果が十分でなくなる。一方、Nbの置換量が2.0%を超えると、Nbのほう化物の生成量が多くなるため残留磁束密度Brが低下する。Alの置換量は0.02~2.0%とされる。Alの添加は保磁力Hcを高める効果がある。Alの置換量が0.02%より少ない場合には、保磁力の向上効果が少ない。置換量が2.0%を超えると、残留磁束密度Brが急激に低下する。Coの置換量は0.3~5.0%とされる。Coの添加はキュリー点の向上即ち飽和磁化の温度係数の改善をもたらす。Coの置換量が0.3%より少ない場合には、温度係数の改善効果は小さい。Coの置換量が5.0%を超えると、残留磁束密度Br、保磁力Hcが共に急激に低下する。Gaの置換量は0.01~0.5%とされる。Gaの微量添加は保磁力Hcの向上をもたらすが、置換量が0.01%より少ない場合には、添加効果は小さい。一方、Gaの置換量が0.5%を超えると、残留磁束密度Brの低下が顕著になるとともに保磁力Hcも低下する。Cuの置換量は0.01~1.0%とされる。Cuの微量添加は保磁力Hcの向上をもたらすが、添加量が1.0%を超えるとその添加効果は飽和する。添加量が0.01%より少ない場合には、保磁力Hcの向上効果は小さい。

【0009】次に、本発明の要点であるR-Fe-B系統結晶型永久磁石のN量の制御方法について説明する。R-Fe-B系統結晶型永久磁石のN量の制御方法には種々の方法がありその方法は本発明において本質的ではない。以下に例として

4

系統結晶型永久磁石用の原料粗粉を装入し、次いでジェットミル内部をArガスで置換してそのArガス中の酸素濃度が実質的に0%になるようにし、次にN2ガスを微量導入してArガス中のN2ガスの濃度を調整する(通常0.0001~0.1%の範囲)。このN2ガスを微量に含んだArガス雰囲気中で原料粗粉を微粉砕する過程で、原料中の主には希土類元素とNが結合し、回収された微粉中のN量が増加する。微粉の回収にあたっては、ジェットミルの微粉回収口に鉱物油、植物油、合成油等の溶媒を満たした容器を直接設置し、Arガス雰囲気中で溶媒中に直接微粉を回収する。こうして得たスラリー状の原料を磁界中で湿式成形し、成形体とする。成形体を真空炉中で、5×10<sup>-2</sup>torr程度の真空度下で200℃前後の温度に加熱し、成形体内の含有溶媒を除去する。次いで引き続き、真空炉の温度を1100℃前後の焼結温度にまで上げ、5×10<sup>-4</sup>torr程度の真空度下で焼結して焼結体を得る。こうして0量が0.25%以下でC量が0.15%以下のR-Fe-B系統結晶型永久磁石を得ることができる。この場合、焼結体中のN量の制御は、上記粉砕時のArガス中の導入N2ガスの濃度制御によっておこなう。原料へのNの混入度は、ジェットミルの容量、装入原料粗粉の組成と装入量、ジェットミル粉砕時の原料粗粉の送り量などによって変化する。従って、目標とする焼結体N量を得るためには、粉砕時の条件毎に条件出しをし、最適なArガス中のN2ガス濃度を決めて粉砕する必要がある。この様な方法によって、焼結体中のN量を0.02~0.15%に制御することができる。また、ジェットミル内部をN2ガスで置換してそのN2ガス中の酸素濃度が実質的に0%になるようにし、このN2ガス雰囲気中で原料粗粉を微粉砕することで、0量が0.25%以下、C量が0.15%以下、N量が0.02~0.15%のR-Fe-B系統結晶型永久磁石を得ることもできる。この場合は、原料粗粉の装入量と粉砕時の原料粗粉の送り量によって原料へのNの混入度を制御し、目標とするN量の焼結体を得る。ジェットミルの型式や容量によって原料へのNの混入度は変化するため、あらかじめ条件出しを行って、原料粗粉の装入量と粉砕時の送り量を設定する。粉砕後の微粉の回収方法は鉱物油、植物油、合成油等の溶媒中であり、湿式成形以降の工程も前記のArガス雰囲気中での粉砕の場合と同じである。以上のような方法によって0量が0.25%以下、C量が0.15%以下、N量が0.02~0.15%のR-Fe-B系統結晶型永久磁石を得ることができる。これを熱処理、加工することによって、耐蝕性に優れかつ高い磁気特性を有するR-Fe-B系統結晶型永久磁石の製造が可能である。

#### 【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例をもって具体的に説明するが、本発明の内容はこれに限定されるものではない。

(実施例1) 重量百分率でNd 24.0%, Pr 3.0%, Dy 2.0%, P 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 2.2%, Cu 0.1%, Ga 0.0

合金インゴットを製作した。このインゴットを破砕して、32mesh以下の原料粗粉とした。この原料粗粉の組成を分析したところ、Nd 23.9%, Pr 2.9%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.14%, C 0.02%, N 0.007%, 残部Feという分析値を得た。この原料粗粉50kgをジェットミル内に装入した後、ジェットミル内部をArガスで置換しArガス中の酸素濃度を実質的に0%とした。次にN<sub>2</sub>ガスを導入し、Arガス中のN<sub>2</sub>ガスの濃度を0.003%とした。次いで、粉砕圧力7.5kg/cm<sup>2</sup>、原料粗粉の供給量8kg/hrの条件で粉砕した。ジェットミルの微粉回収口には鉱物油(商品名MC OIL P-02, 出光興産製)を満たした容器を直接設置し、Arガス雰囲気中で微粉を直接鉱物油中へ回収した。回収後の原料は、鉱物油の量を加減することで微粉の純分が75重量%の原料スラリーとした。なお、微粉の平均粒度は4.7μであった。この原料スラリーを、金型キャビティ内で14kOeの配向磁界を印加しながら1.0t/cm<sup>2</sup>の成形圧で湿式成形した。配向磁界の印加方向は、成形方向と垂直である。また金型の上パンチには溶線排出孔を多数設け、成形時には1mmの厚さの布製のフィルタを上パンチ面にあてて使用した。成形後は、3.0×10<sup>-2</sup>torrの真空中で200℃×1時間加熱して含有鉱物油を除去し、次いで4.0×10<sup>-4</sup>torrの条件下で15℃/分の昇温速度で1070℃まで昇温し、その温度で3時間保持して焼結した。焼結体の組成を分析したところNd 23.9%, Pr 2.9%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.17%, C 0.06%, N 0.035%, 残部Feという分析値を得た。この焼結体をArガス雰囲気中で900℃×2時間と530℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後磁気特性を測定したところ、表1に示すような良好な値を得た。この永久磁石の耐蝕性を評価するために、磁石を10mm×10mm×3mmの一定寸法に加工後、その表面に10μのNiメッキを施した。次いでこの試料を2気圧、120℃、湿度100%の条件に放置し、時間の経過に対するNiメッキのハクリ程度を調べた。表1に示すように、1000時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示した。

【0011】(実施例2)実施例1で使用したのと同じの原料粗粉を、実施例1と同じ条件で微粉砕した。ただしArガス中のN<sub>2</sub>ガスの濃度は0.006%とした。微粉の平均粒度は4.8μであった。微粉の回収、原料スラリーの作製、湿式成形、脱鉱物油と焼結、熱処理など以降の工程も、実施例1と同じ条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところNd 23.9%, Pr 2.9%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.16%, C 0.06%, N 0.05%, 残部Feという分析値を得た。この永久磁石の磁気特性を評価したところ、表1に示すような良好な値を得た。また、耐蝕性は、同じく表1に示すように1200時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示した。

同様。)

【0012】(実施例3)実施例1で使用したのと同じの原料粗粉を、実施例1と同じ条件で微粉砕した。ただしArガス中のN<sub>2</sub>ガスの濃度は0.015%とした。微粉の平均粒度は4.7μであった。微粉の回収、原料スラリーの作製、湿式成形、脱鉱物油と焼結、熱処理など以降の工程も、実施例1と同じ条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところNd 23.9%, Pr 2.9%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.16%, C 0.06%, N 0.12%, 残部Feという分析値を得た。この永久磁石の磁気特性を評価したところ、表1に示すような良好な値を得た。また、耐蝕性は、同じく表1に示すように1500時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示した。

【0013】(比較例1)実施例1で使用したのと同じの原料粗粉を、実施例1と同じ条件で微粉砕した。ただしArガス中のN<sub>2</sub>ガスの濃度は0.0005%とした。微粉の平均粒度は4.7μであった。微粉の回収、原料スラリーの作製、湿式成形、脱鉱物油と焼結、熱処理など以降の工程も、実施例1と同じ条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところNd 23.9%, Pr 2.9%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.18%, C 0.06%, N 0.1%, 残部Feという分析値を得た。この永久磁石の磁気特性を評価したところ、表1に示すような良好な値を得た。しかし、この永久磁石の耐蝕性は、表1に示すように120時間でもNiメッキにハクリが発生し、良好なものではないことが判った。

【0014】(比較例2)実施例1で使用したのと同じの原料粗粉を、実施例1と同じ条件で微粉砕した。ただしArガス中のN<sub>2</sub>ガスの濃度は0.025%とした。微粉の平均粒度は4.6μであった。微粉の回収、原料スラリーの作製、湿式成形、脱鉱物油と焼結、熱処理など以降の工程も、実施例1と同じ条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところNd 23.9%, Pr 2.9%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.16%, C 0.06%, N 0.20%, 残部Feという分析値を得た。この永久磁石の耐蝕性は、表1に示すように1800時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示した。しかし一方、表1に示すように磁気特性のうち特に保磁力H<sub>ic</sub>の水準が低く、実用材料としては不適当であることが判った。

【0015】(比較例3)重量百分率でNd 26.8%, Pr 3.5%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.3%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, 残部Feの組成を有する合金インゴットを製作した。このインゴットを破砕して、32mesh以下の原料粗粉とした。この原料粗粉の組成を分析したところ、Nd 26.7%, Pr 3.5%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.3%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.18%, C 0.03%, N 0.009%, 残部Feという分析値を得た。この原料粗粉を、実施例1と同じ条件で微粉砕した。ただしArガス中のN<sub>2</sub>ガスの濃度は0.006%とした。微粉の平均粒度は4.8μであった。微粉の回収、原料スラリーの作製、湿式成形、脱鉱物油と焼結、熱処理など以降の工程も、実施例1と同じ条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところNd 23.9%, Pr 2.9%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.16%, C 0.06%, N 0.035%, 残部Feという分析値を得た。この焼結体をArガス雰囲気中で900℃×2時間と530℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後磁気特性を測定したところ、表1に示すような良好な値を得た。この永久磁石の耐蝕性を評価するために、磁石を10mm×10mm×3mmの一定寸法に加工後、その表面に10μのNiメッキを施した。次いでこの試料を2気圧、120℃、湿度100%の条件に放置し、時間の経過に対するNiメッキのハクリ程度を調べた。表1に示すように、1000時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示した。

微粉の回収、原料スラリーの作製、湿式成形、脱磁物油と焼結、熱処理など以降の工程も、実施例1と同一の条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところNd 26.7%, Pr 3.5%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.3%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.20%, C 0.07%, N 0.04%, 残留Feという分析値を得た。この永久磁石の磁気特性を評価したところ、表1に示すような良好な値を得た。しかし、この永久磁石の耐蝕性は、表1に示すように24時間でNiメッキにハク離が発生し、劣悪なものであることが判った。

【0016】(実施例4)重量百分率でNd 27.5%, Pr 1.0%, Dy 1.5%, B 1.0%, Nb 0.7%, Al 0.1%, Co 2.0%, Ga 0.08%, Cu 0.1%, O 0.02%, C 0.006%, N 0.008%、残留Feの組成を有する合金薄帯を作製した。この合金薄帯を破砕して、32mesh以下の原料粗粉とした。この原料粗粉の組成を分析したところ、Nd 27.5%, Pr 1.0%, Dy 1.5%, B1.0%, Nb 0.7%, Al 0.1%, Co 2.0%, Ga 0.08%, Cu 0.1%, O 0.15%, C 0.02%, N0.008%, 残留Feという分析値を得た。この原料粗粉70kgをジェットミル内に装入した後、ジェットミル内部をN2ガスで置換し、N2ガス中の酸素濃度を実質的に0%とした。次いで、粉砕圧力7.0 kg/cm<sup>2</sup>、原料粗粉の供給量10kg/Hrの条件で粉砕した。微粉の平均粒度は4.4μであった。微粉の回収は、N2ガス雰囲気中で直接磁物油(商品名MC OIL P-02、出光興産製)中に実施例1と同じ要領で行った。また、原料スラリー形成と湿式成形の条件は、実施例1と同一とした。成形体は、5.0×10<sup>-2</sup>torrの真空中で180℃×3時間加熱して含有磁物油を除去し、次いで5.0×10<sup>-4</sup>torrの条件下で15℃/分の昇温速度で1060℃まで昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体の組成を分析したところNd 27.5%, Pr 1.0%, Dy 1.5%, B 1.0%, Nb 0.7%, Al 0.1%, Co 2.0%, Ga 0.08%, Cu 0.1%, O 0.18%, C 0.07%, N 0.06%, 残留Feという分析値を得た。この焼結体に、Arガス雰囲気中で900℃×2時間と470℃×1時間の熱処理を各1回施した。その磁気特性を測定したところ、表1に示すような良好な値を得た。この永久磁石の耐蝕性は、表1に示すように1300時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示した。

【0017】(比較例4)実施例1で使用したのと同じ原料粗粉50kgをジェットミル内に装入した後、ジェットミル内部をArガスで置換し、Arガス中の酸素濃度を0.05%とした。次にN2ガスを導入し、Arガス中のN2ガスの濃度を0.006%とした。次いで、粉砕圧力7.5kg/cm<sup>2</sup>、原料粗粉の供給量8kg/Hrの条件で粉砕した。微粉の平均粒度は4.6μであった。微粉の回収、原料スラリーの作製、

湿式成形、脱磁物油と焼結、熱処理などの以降の工程も、実施例1と同一の条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところNd 23.9%, Pr 2.9%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.30%, C 0.06%, N 0.05%, 残留Feという分析値を得た。この永久磁石の耐蝕性を評価したところ、表1に示すように1200時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示したが、磁気特性のうち特に保磁力Hcの水準が低く、実用材料としては不適当であることが判った。

【0018】(比較例5)実施例1で使用したのと同じ原料粗粉50kgをジェットミル内に装入した後、ジェットミル内部をArガスで置換し、Arガス中の酸素濃度を実質的に0%とした。次にN2ガスを導入し、Arガス中のN2ガスの濃度を0.007%とした。次いで、粉砕圧力7.5kg/cm<sup>2</sup>、原料粗粉の供給量8kg/Hrの条件で粉砕した。微粉の平均粒度は4.7μであった。微粉の回収、原料スラリーの作製、湿式成形までの工程は、実施例1と同一の条件でおこなった。成形体には脱磁物油処理はおこなわず、5.0×10<sup>-4</sup>torrの条件下で常温から15℃/分の昇温速度で1070℃まで昇温し、その温度で3時間保持して焼結した。この焼結体に対する熱処理などの以降の工程も、実施例1と同一の条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところNd 23.9%, Pr 2.9%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.16%, C 0.18%, N 0.06%, 残留Feという分析値を得た。この永久磁石の耐蝕性は、表1に示すように1200時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示したが、磁気特性のうち特に保磁力Hcの水準が低く、実用材料としては不適当であることが判った。

【0019】(比較例6)比較例4で湿式成形した成形体を、脱磁物油処理はおこなわず、5.0×10<sup>-4</sup>torrの条件下で常温から15℃/分の昇温速度で1070℃まで昇温し、その温度で3時間保持して焼結した。この焼結体に対する熱処理などの以降の工程も、実施例1と同一の条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところNd 23.9%, Pr 2.9%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ga 0.1%, O 0.29%, C 0.17%, N0.05%, 残留Feという分析値を得た。この永久磁石の耐蝕性は、表1に示すように1200時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示したが、磁気特性のうち特に保磁力Hcの水準が低く、実用材料としては不適当であることが判った。

【0020】

【表1】

	9				10		
	焼結体分析値(wt%)				磁気特性		
	Nd+Pr +Dy	D	C	N	Br (kG)	IRc (kOe) (Hc) (kOe)	耐蝕性の評価結果
実施例 1	26.8 —	0.17	0.08	0.035	13.7	14.5 45.5	1000hr経過でNiメッキ に異常無し
実施例 2	26.8	0.16	0.08	0.050	13.7	14.4 45.5	1200hr //
実施例 3	26.8	0.16	0.06	0.120	13.7	14.2 45.5	1500hr //
比較例 1	26.8	0.18	0.08	0.010	13.7	14.6 45.5	1200hr経過でNiメッキ にハク離が発生
比較例 2	26.8	0.18	0.08	0.200	13.7	11.0 44.8	1800hr経過でNiメッキ に異常無し
比較例 3	32.2	0.20	0.07	0.040	13.0	17.0 40.5	240hr経過でNiメッキ にハク離が発生
実施例 4	30.0	0.18	0.07	0.060	13.6	15.5 45.0	1300hr経過でNiメッキ に異常無し
比較例 4	28.8	0.30	0.06	0.050	13.7	10.5 44.1	1200hr経過でNiメッキ に異常無し
比較例 5	28.8	0.18	0.18	0.060	13.7	10.6 44.3	1200hr経過でNiメッキ に異常無し
比較例 6	28.8	0.29	0.17	0.050	13.7	7.5 42.6	1230hr経過でNiメッキ に異常無し

【発明の効果】本発明により、R-Fe-B系の焼結型永久磁石 \* 石の耐蝕性を大幅に改善することができた。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成8年2月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、R-Fe-B系焼結型永久磁石の耐蝕性を改善すために種々検討した結果、特定範囲量の希土類と特定量以下の炭素量と炭素量のR-Fe-B系焼結型永久磁石において、その含有炭素量を特定範囲量とすることによって、耐蝕性が改善されるとともに実用的な高い磁気特性も得られることを見出し、本発明に至ったのである。以下、本発明を具体

百分率でR(RはYを含む希土類元素のうちの1種又は2種以上)27.0~31.0%, B 0.5~2.0%, N 0.02~0.15%, 0.25%以下(0%を含まず), C 0.15%以下(0%を含まず), 残部Feの組成を有する。また、本発明焼結型永久磁石において、Feの一部を Nb 0.1~2.0%, Al 0.02~2.0%, Co 0.3~5.0%, Ga 0.01~0.5%, Cu 0.01~1.0%のうち1種または2種以上で置換することができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】本発明者らの研究結果によれば、R-Fe-B系

素の量を31.0%以下とすることは必要条件ではあるが十分条件ではない。これにはさらに、焼結体中のN量を厳密に制御する必要がある。上記の組成範囲の希土類量、O量、C量を有するR-Fe-B系焼結型希土類磁石において、焼結体中のN量を所定範囲とすることによって、優れた耐蝕性と高い磁気特性を両立させることができる。焼結体中のN量は重量百分率で0.02~0.15%とする必要がある。Nの含有による耐蝕性の改善効果のメカニズムについては必ずしも明確ではないが焼結体中のNは主にはRich相に存在し、希土類元素の一部と結合して窒化物を形成していることから、この窒化物の形成がRich相の陽極酸化を抑制しているものと考えられる。N量が0.02%より少ない場合には、窒化物の形成量が少ないためか、焼結体の耐蝕性の改善効果は見られない。Nの量が0.02%以上では、Nの量の増加に従って焼結体の耐蝕性も向上するが、Nの量が0.15%を越えると保持力Hcが急激に低下する。これは、窒化物の形成による磁気的に有効な希土類元素の減少によるためと考えられる。以上の理由から、N量は0.02~0.15%とされる。N量は0.03~0.13

%とすることがさらに好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】（比較例1）実施例1で使用したのと同じの原料粗粉を、実施例1と同一の条件で微粉砕した。ただしArガス中のN<sub>2</sub>ガスの濃度のみは0.0005%とした。微粉の平均粒度は4.7μであった。微粉の回収、原料スラリーの作製、湿式成形、脱脂油と焼結、熱処理など以降の工程も、実施例1と同一の条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところNd 23.9%, Pr 2.9%, Dy 2.0%, B 1.1%, Nb 1.2%, Al 1.0%, Co 3.3%, Ca 0.1%, O 0.18%, C 0.06%, N 0.010%, 残留Feという分析値を得た。この永久磁石の磁気特性を評価したところ、表1に示すような良好な値を得た。しかし、この永久磁石の耐蝕性は、表1に示すように120時間でNiメッキにハク離が発生し、良好なものではないことが判った。